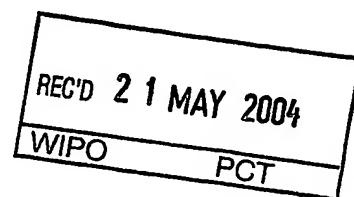


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 18 481.3  
EPO-BERLIN

**Anmeldetag:** 16. April 2003 28-04-2004

**Anmelder/Inhaber:** AMI Agrolinz Melamine International GmbH,  
Linz/AT  
(vormals: Agrolinz Melamin GmbH)

**Bezeichnung:** Verfahren zur kontinuierlichen Synthese eines  
Melaminflüssigharzes

**IPC:** C 08 G, C 07 D, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Beschreibung

Verfahren zur kontinuierlichen Synthese eines Melaminflüssigharzes

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine Verwendung eines Melaminharzkondensates gemäß Anspruch 24 und Melaminerzeugnisse nach Anspruch 25.

10

Direktsyntheseverfahren zur Herstellung von veretherten Melaminharzkondensaten sind bekannt.

15

Nach DE-OS 25 16 349 und der US-A 4,425,466 lassen sich veretherte Methylolaminotriazine durch Umsetzung von Aminotriazininen mit Formaldehyd und Alkoholen in Gegenwart von starken organischen Säuren bei 80 bis 130°C herstellen. Der Einsatz von Ionenaustauschern bei der Direktherstellung veretherter Formaldehydharze wird in der BE-A 623 888 beschrieben. Diese Verfahren waren nicht durchgehend kontinuierlich ausgelegt, was aus verfahrensökonomischen Gründen eigentlich wünschenswert wäre.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein effizientes kontinuierliches Direktsyntheseverfahren zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

30 Erfindungsgemäß wird

a) in einer kontinuierlichen ersten Reaktionsstufe, die insbesondere mindestens einen Rührkessel aufweist, Melamin, mindestens ein Aldehyd und mindestens ein Alkohol zugeführt und

35 in ihr umgesetzt,

b) das Reaktionsgemisch, insbesondere eine Suspension zur

Trennung in eine feststoffreiche Phase und eine feststoffarme Phase einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung zugeführt,

5 c) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffreiche Phase in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt und

10 d) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffarme Phase weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt, insbesondere in eine zweite Reaktionsstufe gefördert und dort weiter umgesetzt.

15 Dabei ist es vorteilhaft, wenn die feststoffreiche Phase reich an nicht gelöstem Melamin ist.

In vorteilhafter Weise wird das Reaktionsprodukt als Suspension von einem Überlauf eines Reaktors der ersten Reaktionsstufe, insbesondere des letzten Reaktors der ersten Reaktionsstufe abgezogen und in die Fest-Flüssig-

20

Phasentrennvorrichtung gefördert.

Damit ist es möglich, diesen Teilschritt eines vollständigen Direktsyntheseverfahrens kontinuierlich zu betreiben, wobei durch den stetigen Abzug des Reaktionsproduktes und der Rückführung der feststoffreichen Phase ein gleichmäßiger Reaktionsfortschritt erreichbar ist.

30 Mit Vorteil ist die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung als Hydrozyklon, als Zentrifuge, insbesondere als Tellerzentrifuge oder als Filter ausgebildet.

Bevorzugt wird für die Reaktion im ersten Reaktor eine Lösung von Formaldehyd (37%-ig) in Wasser und Methanol verwendet.

35

Ferner ist es vorteilhaft, vor der ersten Reaktionsstufe die Reaktanten in einem kontinuierlichen Mischer homogen vorzumischen.

schen.

Vorteilhafterweise findet die Reaktion in mindestens einem ersten Reaktor bei Temperaturen zwischen 70 und 140°C und  
5 bei einem Druck zwischen 2 und 30 bar statt.

Mit Vorteil wird die feststoffarme Phase nach der Fest-  
Flüssig-Phasentrennvorrichtung einer kontinuierlichen zweiten  
Reaktionsstufe, insbesondere mit mindestens einem Rohrreaktor  
10 zur weiteren Veretherung zugeführt. Vorteilhafterweise wird  
die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe unter sauren  
Bedingungen, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6,  
durchgeführt.

15 Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von heterogenen sauren  
Katalysatoren wie z.B. sauren Ionenaustauschern. Geeignete  
Ionenaustauscher sind beispielsweise Ionenaustauscher auf Ba-  
sis von chlormethylierten und mit Trimethylolamin aminierten  
Styren-Divinylbenzen-Copolymeren oder auf Basis von sulfo-  
20 nierten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren.

Auch ist es vorteilhaft, wenn dem Reaktionsgemisch vor der  
zweiten Reaktionsstufe homogene Katalysatoren zugemischt wer-  
den.

Für eine gute radiale Durchmischung in der zweiten Reaktions-  
stufe ist es vorteilhaft, wenn mindestens ein Reaktor der  
zweiten Reaktionsstufe Mischelemente, insbesondere statische  
Mischer und / oder Füllkörper aufweist.

30

Es ist vorteilhaft, wenn das Reaktionsprodukt der zweiten Re-  
aktionsstufe auf einen pH-Wert von mehr als 9 eingestellt  
wird, insbesondere durch Zudosierung von Natronlauge.

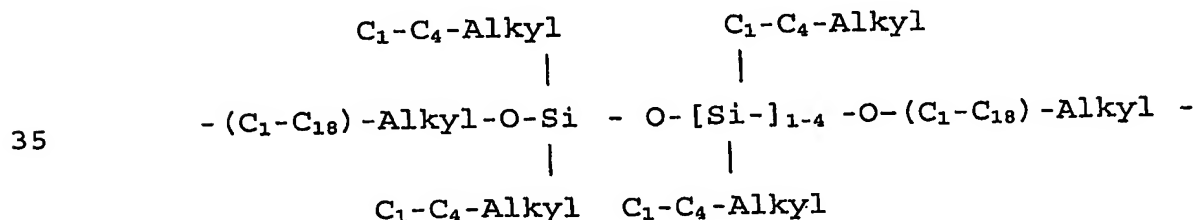
35 Das Reaktionsprodukt der zweiten Reaktionsstufe wird in  
mindestens einem Verdampfungsschritt aufkonzentriert.

Durch vollständige Abspaltung von Formaldehyd und teilweiser Kondensation wird das praktisch lösungsmittelfreie flüssige Melaminharzvorkondensat vorteilhafterweise in einer dritten  
 5 Reaktionstufe modifiziert. Die dritte Reaktionsstufe ist vorzugsweise als kontinuierlicher Mischer, insbesondere als Kne-  
 ter ausgeführt.

Dabei werden dem Melaminharzvorkondensat gegebenenfalls vor,  
 10 während und/oder nach dem Aufkonzentrieren  $C_4$  -  $C_{18}$  -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden und diese in der dritten Reaktionsstufe mit dem aufkonzentrierten Melaminharzvorkon-  
 densat vorzugsweise in einem Mischer, insbesondere einem  
 15 Kneeter umgesetzt wird.

Vorteilhafterweise ist mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindes-  
 tens zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der  
 20 folgendem Strukturen aufweisen kann

$C_2$ - $C_{18}$ -Alkylen,  
 -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-( $C_2$ - $C_{12}$ )-Alkylen-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,  
 -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-( $C_2$ - $C_{12}$ )-Arylen-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,  
 -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-CHR)<sub>y</sub>-  
 25 -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-,  
 -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>-,  
 -[-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-,  
 -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-( $C_6$ - $C_{14}$ )-Arylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-,  
 -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-( $C_2$ - $C_{12}$ )-Alkylen-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-,  
 30 wobei n = 1 bis 200; x = 5 bis 15;



-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs  

$$-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$$
,  
 bei denen

$$X = \{ (CH_2)_{2-8} - O - CO - (C_6 - C_{14}) - \text{Arylen} - CO - O - (CH_2)_{2-8} - \}$$

oder

$$-\{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-(\text{C}_2-\text{C}_{12})-\text{Alkyl}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}-\};$$

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl    C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

$$Y = -\{ (C_6-C_{14})\text{-Arylen-CO-O-} (\{ Si-O-[Si-O]_y\text{-CO-} (C_6-C_{14})\text{Arylen-} \}$$

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

oder

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

$$-\{O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(\{Si-O-[Si-O]_y-CO-(C_2-C_{12})Alkylen-CO-\};$$

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl    C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

wobei  $r = 1$  bis  $70$ ;  $s = 1$  bis  $70$  und  $y = 3$  bis  $50$  bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

$$-\text{CH}_2-\text{CHR}'_2-\text{O}-\left(\{\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}-\text{O}]_y\right)-\text{CHR}'_2-\text{CH}_2-$$

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl      C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

wobei  $R'_2 = H$ ;  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

5

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $(C_2-C_4)$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

10

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und  $C_2$ - $C_8$ -Diolen vom Typ

-  $(C_2-C_8)$ Alkylen-O- $(C_6-C_{18})$ -Arylen-O- $(C_2-C_8)$ -Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

15

Beispiele für Diöle vom Typ  $HO-R_1-OH$ , wobei  $R_1 = C_2-C_{18}$ -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglykol, Butandiol, Oktandiol, Dodekandiol und Oktadekandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ  $HO-R_2-OH$ , wobei

$R_2 = -[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ  $HO-R_3-OH$ , wobei

$R_3 = -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polypropylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ  $HO-R_4-OH$ , wobei

25

$R_4 = -[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ  $HO-R_5-OH$ , wobei

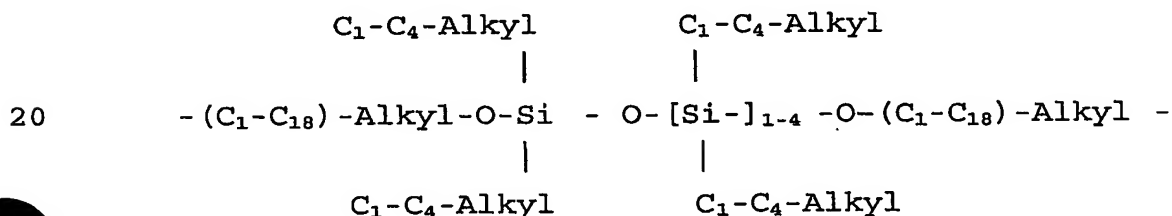
$R_5 = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$  und  $n = 1-200$  ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Dirole vom Typ  $HO-R_6-OH$ , wobei

$R_6 = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n$  und  $n = 1-200$  ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Dirole vom Typ  $HO-R_7-OH$ , wobei

$R_7 =$  Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



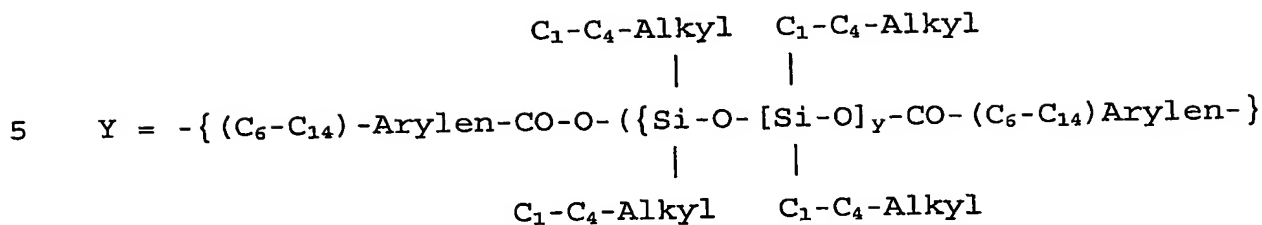
bedeuteten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoktyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Dirole vom Typ  $HO-R_8-OH$ , wobei

$R_8 = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$ ,  
bei denen

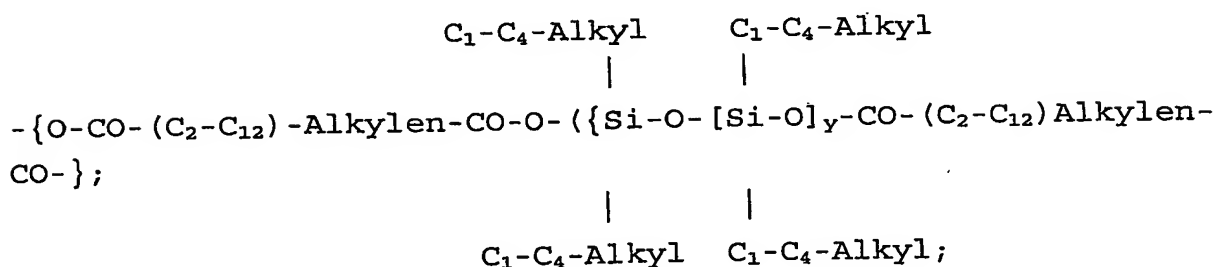
$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$   
oder  
 $- \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$





oder

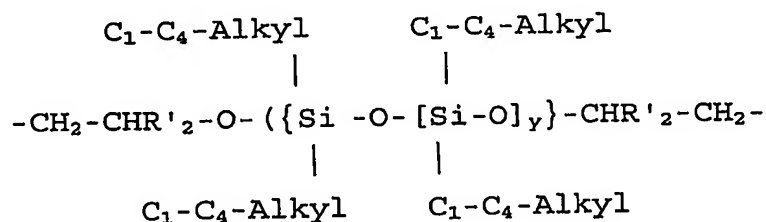
10



wobei  $r = 1$  bis 70;  $s = 1$  bis 70 und  $y = 3$  bis 50 bedeuten,  
 sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aro-  
 20 matischer  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure  
 oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatische  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -  
 Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pime-  
 linsäure. Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylgly-  
 kol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  
 $\alpha, \omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole  
 $\text{HO-R}_9\text{-OH}$ , bei denen  $\text{R}_9$  Polyethersequenzen des Typs

30



wobei  $R'_2 = H$ ;  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $y = 3$  bis 50 bedeuten; sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder  $\alpha, \omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

- 5 Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-bis(hydroxy- ( $C_2$ - $C_4$ ) -alkylenamino) -1,3,5-triazin

sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

- 10 Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und  $C_2$ - $C_8$  Diolen vom Typ Bis(hydroxy- ( $C_2$ - $C_8$ ) - Alkylen-O-) ( $C_6$ - $C_{18}$ )-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxid-addukte an Diphenylolpropan.

- 15 Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim Direktsyntheseverfahren ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit oder deren Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen eingesetzt werden.

- 20 Erfolgt der Zusatz von  $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoholen und/oder Diolen vom Typ HO-R-OH vor der ersten Verdampferstufe und/oder vor der zweiten Verdampferstufe, so werden zur Homogenisierung der Komponenten vor den Verdampferstufen Mischstrecken installiert.

- 25 Vorteilhafterweise sind die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

Bevorzugt werden zwei Verdampfungsschritte durchgeführt. Beispielsweise wird das veretherte Melaminharzvorkondensat nach Einstellung eines pH-Wertes von weniger als 10 in einer ersten Verdampferstufe zur Abtrennung des Wasser-Methanol-Gemischs bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C und bei einem Druck zwischen 0,1 und 1,0 bar bis zu einem Feststoffanteil an verethertem Melaminharzvorkondensat von 65 Massen-% bis 85 Massen-% eingengt und in einer zweiten Verdampferstufe zur Erzielung eines Feststoffanteils an verethertem Melaminharzvorkondensat von 95 bis 99,9 Massen-% bei 90 bis 150°C und 0,1 bis 1 bar eingengt.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem dritten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat  $C_4-C_{18}$  - Alkohole, Diöle vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden. Dabei betragen die Molmassen der Diöle bevorzugt 62 bis 20000.

Vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor dem dritten Reaktionsschritt können dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

Durch vollständige Abspaltung von Formaldehyd und teilweiser Kondensation wird das praktisch lösungsmittelfreie flüssige Melaminharzvorkondensat in einer dritten Reaktionsstufe modifiziert und gegebenenfalls mit Alkoholen und/oder Diölen umgesetzt.

Die dritte Reaktionsstufe wird vorteilhaft in einem kontinuierlichen Knetzer durchgeführt. Die Reaktionszeit im Knetzer beträgt etwa 2 bis 12 min, die Reaktionstemperatur beträgt

180°C bis 280°C. Im Knetter erfolgt die Entfernung niedermolekularer Reaktionsprodukte durch Entgasung, das veretherte Melaminharzkondensat wird anschließend ausgetragen und granuliert.

5

Dabei ist es möglich, in den kontinuierlichen Knetter zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zuzugeben.

10

15 Als kontinuierliche Knetter können in der dritten Reaktionsstufe Doppelschneckenextruder eingesetzt werden, die sowohl nach der Einzugszone als auch nach der Reaktionszone Entgasungszonen besitzen. Solche Doppelschneckenextruder können ein Verhältnis L/D = 36-60 mit gleich- oder gegenläufiger  
20 Schneckenanordnung aufweisen.

Grundsätzlich sind als Knetter auch andere, sich mindestens teilweise selbst reinigende, kontinuierlich arbeitende, für die Verarbeitung hochviskoser Medien geeignete Maschinen mit Vakuumentgasung verwendbar (z.B. Buss co Knetter, Einschneckenextruder, Extruder in Kaskadenanordnung, Ein- oder Zweiwel-lenknetmaschinen des Typs LIST ORP; CRP, Discotherm etc.).

30

Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Granulatoren oder in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten  
35 Pastillen erfolgen.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle, wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Gruman-  
tit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Lapo-  
nit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/ oder synthetische Smectite.

Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacryl-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$ -Vinylaromaten.

Beispiele für die  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Olefin-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind E-

thylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

5

Beispiele für die  $C_8$ - $C_{20}$ -Vinylaromaten-Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

10

Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-

15

Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und  $C_2$ - $C_{20}$ -Olefinen bzw.  $C_8$ - $C_{20}$ -Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-

20

Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak,  $C_1$ - $C_{18}$ -Monoalkylaminen,  $C_6$ - $C_{18}$ -aromatischen Monoaminen,  $C_2$ - $C_{18}$ -Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly( $C_2$ - $C_4$ -alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly( $C_2$ - $C_4$ -alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis der Anhydridgruppen am Copolymeren zu Ammoniak, Aminogruppen  $C_1$ - $C_{18}$ -Monoalkylamine,  $C_6$ - $C_{18}$ -aromatische Monoamine,  $C_2$ - $C_{18}$ -Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly( $C_2$ - $C_4$ -alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly( $C_2$ - $C_4$ -alkylen)oxid 1 : 1 bis 20

30

: 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäu-

35

re, Hydroxybutylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

10 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

15 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglykol, Butandiol. Neopentylglykol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

25 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglykole als Diolkomponenten mit Molmassen von 200 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind Piperidinderivate, Benzophenonde-

ivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die beim Direktsyntheseverfahren in den kontinuierlichen Knetter dosiert werden können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachs

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind bevorzugt zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern, geeignet.

Der besondere Vorteil der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate mit mittleren Molmassen von 500 bis 50000 besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzverarbeitungungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedrigmolekularen Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den veretherten Melaminharzkondensaten bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.



Bevorzugte Einsatzgebiete der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

- 5 Die nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Massen-% löslich.
- 10 Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der nach dem Direktsyntheseverfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate gegenüber üblichen Triazinharz-Vorkondensaten bestehen
- 15 in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufseigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.
- 20 Die Aufgabe wird auch durch Melaminharzerzeugnisse gelöst, die unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten veretherten Melaminharzkondensate hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigt:
- 30 Fig. 1 ein Fließbild einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im Folgenden wird schematisch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen kontinuierlichen Direktsyntheseverfahrens beschrieben. Im vorliegenden Beispiel werden drei Reaktionsstufen 100, 200, 300 verwendet.

Als Edukte dienen im hier dargestellten Beispiel Melamin, Formaldehyd und Methanol. Alternativ können auch andere Aldehyde und Alkohole verwendet werden.

5

Aus einem Vorlagebehälter für Methanol 1 und einem Vorlagebehälter für die wässrige 37 %-ige Formaldehydlösung 2 werden die Edukte über Dosierpumpen 4a, 4b einem kontinuierlichen Mischer 6 für Feststoffe (insbesondere Pulver) und Flüssigkeiten zugeführt. Beide Edukte werden dabei in einem ersten Vorwärmer 5 vorgewärmt.

10

Aus einem Vorlagebehälter für Melamin 3 wird Melamin kontinuierlich mit einer Feststoffdosievorrichtung 7 dem Feststoffeingang des Mixers 6 zugeführt. Der Mischer 6 sorgt dafür, dass eine homogene Suspension aus Methanol, Formaldehyd und Wasser entsteht.

15

Eine Druckerhöhungspumpe 8 fördert diese Suspension über einen zweiten Vorwärmer 9 zur ersten Reaktionsstufe 100, die als kontinuierlicher Rührreaktor 10 ausgebildet ist. In diesem ersten Reaktor 10 wird Melamin bei Temperaturen zwischen 70 und 140 °C und einem Druck zwischen 2 und 30 bar mit den anderen Edukten umgesetzt. Kontinuierliche Rührkessel zeichnen sich durch eine besonders gute Durchmischung des Reaktorinhalts aus, da die verwendeten Rührer auf die Eigenschaften der Reaktionsedukte und -produkte eingestellt werden können. Dabei kann statt einem Rührreaktor grundsätzlich auch eine Reaktorkaskade aus mehr als einem kontinuierlichen Rührkessel verwendet werden.

30

Das im ersten Reaktor 10 enthaltene heterogene Reaktionsprodukt ist eine Suspension, die im Folgenden in eine feststoffreiche Phase A und eine praktisch feststofffreie Phase B (Klarlösung) getrennt wird.

35

Aus einem hier nicht dargestellten Überlauf des ersten Reaktors 10 wird die Suspension mit einer zweiten Pumpe 12 Suspension abgezogen und einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung 11 zugeführt. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung als Querstromfilter ausgebildet. Alternativ können aber auch Zentrifugen, insbesondere Tellerzentrifugen oder Hydrozyklone als Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung 11 verwendet werden. Grundsätzlich ist es auch hier möglich, die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung 11 mehrstufig (Hydrozyklon) auszubilden.

Das nicht gelöste Melamin und / oder die nicht gelösten Melaminreaktionsprodukte bilden die feststoffreiche Phase A, die in den ersten Reaktor 10 zurückgeführt wird.

Die feststoffarme Phase B wird als Klarlösung zur weiteren Umsetzung einem zweiten Reaktor 20 der zweiten Reaktionsstufe 200 zugeführt, der als Rohrreaktor ausgebildet ist. Grundsätzlich kann auch die zweite Reaktionsstufe aus mehr als einem Reaktorbehälter bestehen.

Im zweiten Reaktor 20 wird die Harzlösung verethert und weiter methyloliert. Zur Verbesserung der Durchmischung im zweiten Reaktor 20 verfügt dieser über statische Mischer und / oder Füllkörper. Die Umsetzung (Veretherung, weitere Methylolierung) erfolgt in der zweiten Reaktionsstufe unter sauren Bedingungen, bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6.

Dem homogenen Reaktionsprodukt (Melaminharzvorkondensat) des zweiten Reaktors 20 wird am Ausgang der zweiten Reaktionsstufe zur Einstellung eines pH-Wertes von größer als 9 eine NaOH-Lösung zudosiert 21. Über einen Wärmeübertrager 22 zur Abkühlung des Melaminharzvorkondensates und ein Drosselventil 23 wird das Melaminharzvorkondensat einer Verdampfungsstufe 25 zugeführt.

Diese Verdampferstufe 25 kann aus einem oder mehreren Verdampfern bestehen, wobei als Verdampfer Fallfilmverdampfer, Rotationsverdampfer oder auch andere Verdampferbauarten eingesetzt werden können.

5

Anschließend wird das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat der dritten Reaktionsstufe 300 mit einem für die Umsetzung hochviskoser Produkte geeigneten Reaktor 30 zugeführt, der hier als kontinuierlicher Kneter ausgebildet ist. Mit einer Seitendosierung 32 wird der Schmelze ein Additiv zugegeben. Ferner weist der Kneter 30 einen Abzug 31 für leichtflüchtige Reaktionsprodukte auf.

10

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

15

20

## Bezugszeichenliste

	1	Vorlagebehälter für Methanol	
5	2	Vorlagebehälter für Formaldehyd	
	3	Vorlagebehälter für Melamin.	
	4a,b	Dosierpumpen	
	5	erster Vorwärmer	
	6	Mischer	
10	7	Feststoffdosiertvorrichtung	
	8	Druckerhöhungspumpe	
	9	zweiter Vorwärmer	
	10	erster Reaktor	
15	11	Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung	
	12	Kreislaufpumpe	
	20	zweiter Reaktor (Rohrreaktor)	
	21	NaOH Dosierung	
20	22	Produktkühler	
	23	Entspannungsventil	
	25	Verdampfer (zweistufig)	
	30	dritter Reaktor (Mischer, Kneter)	
	31	Entfernung leichtflüchtiger Reaktionsprodukte	
	32	Feststoffzugabe (Füllstoffe, Thermoplaste)	
	100	erste Reaktionsstufe	
	200	zweite Reaktionsstufe	
30	300	dritte Reaktionsstufe	
	A	feststoffreiche Phase	
	B	feststoffarme Phase	(klare Reaktionslösung)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese eines Melaminflüssigharzes,

5

dadurch gekennzeichnet, dass

10

a) in einer kontinuierlichen ersten Reaktionsstufe (100), die insbesondere mindestens einen Rührkessel aufweist, Melamin, mindestens ein Aldehyd und mindestens ein Alkohol zugeführt und in ihr umgesetzt wird,

15

b) das Reaktionsgemisch, insbesondere eine Suspension, zur Trennung in eine feststoffreiche Phase (A) und in eine feststoffarme Phase (B) einer Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) zugeführt wird,

20

c) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffreiche Phase (A) in die erste Reaktionsstufe (100) zurückgeführt wird und

d) die nach der Fest-Flüssig-Phasentrennung vorliegende feststoffarme Phase (B) weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt wird, insbesondere in eine zweite Reaktionsstufe (200) gefördert und dort weiter umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die feststoffreiche Phase (A) reich an nicht gelöstem Melamin ist.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt als Suspension von einem Überlauf eines Reaktors der ersten Reaktionsstufe (100), insbesondere des letzten Reaktors der ersten Reaktionsstufe (100) abgezogen und in die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) gefördert wird.

35

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) als Hydrozyklon, als Zentrifuge, insbesondere als Tellerzentrifuge oder als Filter ausgebildet ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Alkohol Methanol und mindestens ein Aldehyd eine Lösung von Formaldehyd (37%-ig) in Wasser und Methanol verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass vor der ersten Reaktionsstufe (100) die Reaktanten in einem kontinuierlichen Mischer (6) homogen vorgemischt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in mindestens einem Reaktor (10) der ersten Reaktionsstufe (100) bei Temperaturen zwischen 70 und 140°C und bei einem Druck zwischen 2 und 30 bar stattfindet.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feststoffarme Phase (B) nach der Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) mindestens einer kontinuierlichen zweiten Reaktionsstufe (200), insbesondere mit mindestens einem Rohrreaktor zur weiteren Veretherung zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in der zweiten Reaktionsstufe (200) unter sauren Bedingungen, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Reaktionsstufe (200) in Gegen-

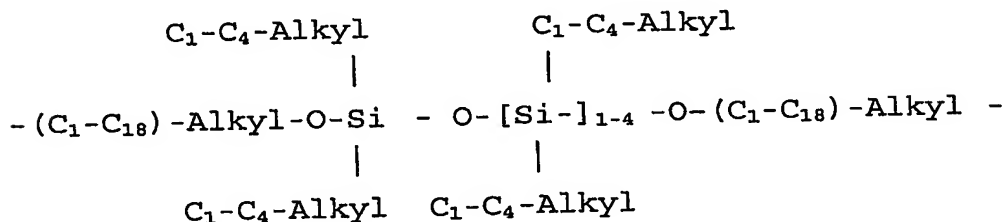
wart von heterogenen sauren Katalysatoren wie z. B. sauren Ionenaustauschern durchgeführt wird.

- 5 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Reaktor (20) der zweiten Reaktionsstufe (200) Mischelemente, insbesondere statische Mischer und / oder Füllkörper aufweist.
- 10 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch vor der zweiten Reaktionsstufe (200) homogene Katalysatoren zugemischt werden.
- 15 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass nach der zweiten Reaktionsstufe (200) ein pH-Wert von mehr als 9 eingestellt wird, insbesondere durch Zudosierung (21) von Natronlauge.
- 20 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt mindestens eines zweiten Reaktors (20) in alkoholischer Lösung in mindestens einem Verdampfungsschritt (25) aufkonzentriert wird, wobei dem Melaminharzvorkondensat vor, während und/oder nach dem Aufkonzentrieren  $C_4$  -  $C_{18}$  -Alkohole, Diole vom Typ HO-R-OH und / oder vierwertige Alkohole auf der Basis von Erythrit zugesetzt werden und in einer dritten Reaktionsstufe (300) das aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat mit einem Mischer (30), insbesondere einem Knetter umgesetzt wird.



15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Diol vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 oder eine Mischung von mindestens  
 5 zwei Diolen vom Typ HO-R-OH mit Molmassen von 62 bis 20000 eingesetzt werden, wobei der Substituent R eine der folgendem Strukturen aufweisen kann

$C_2-C_{18}$ -Alkylen,  
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_2-C_{12})\text{-Alkylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-$ ,  
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_2-C_{12})\text{-Arylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-$ ,  
 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-)_x-(CH_2-CHR)_y-$   
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$ ,  
 $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$ ,  
 $-[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-$ ,  
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})\text{-Arylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,  
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})\text{-Alkylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,  
 wobei  $n = 1$  bis 200;  $x = 5$  bis 15;

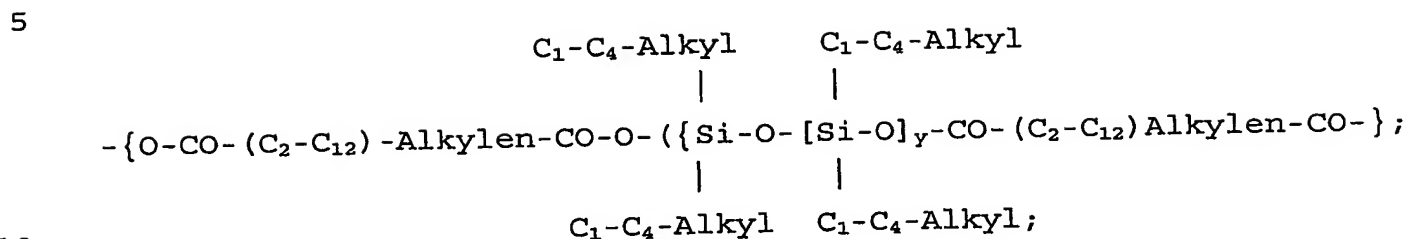


-Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs  
 $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$ ,  
 bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_6-C_{14})\text{-Arylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8}-\}$   
 oder  
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-(C_2-C_{12})\text{-Alkylen-CO-O-}(CH_2)_{2-8}-\};$

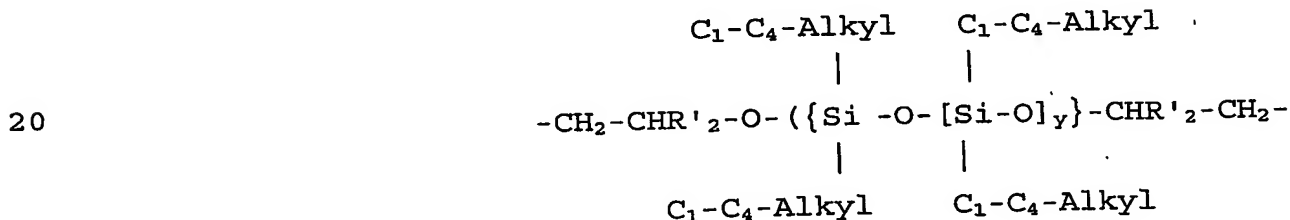
$Y = -\{(C_6-C_{14})\text{-Arylen-CO-O-}(\{Si-O-[Si-O]_y-CO-(C_6-C_{14})\text{-Arylen-}\})$   
 $\begin{array}{cc} | & | \\ C_1-C_4\text{-Alkyl} & C_1-C_4\text{-Alkyl} \end{array}$

oder



wobei  $r = 1$  bis 70;  $s = 1$  bis 70 und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

15 - Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei  $R'_2 = \text{H}$ ;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und  $y = 3$  bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen

30

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )Alkylen-O-( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )-Arylen-O-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )-Alkylen-Sequenzen

bedeutet.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharzkondensate Mischungen mit mittleren Molmassen von 500 bis 2500 aus Tris(methoxymethylamino)triazin und dessen höhermolekularen Oligomeren sind.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass vor und / oder während des Aufkonzentrierens, das heißt vor der ersten und / oder vor der zweiten Verdampferstufe und/oder nach dem Aufkonzentrieren, das heißt vor der zweiten Reaktionsstufe (200) dem Melaminharzvorkondensat in Alkoholen oder Wasser gelöste Säuren und/oder Säureanhydride zugegeben werden.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Verdampfung erhaltene aufkonzentrierte Melaminharzvorkondensat eine Konzentration von 95 bis 99 Gew-% aufweist.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der niedermolekularen Komponenten zweistufig erfolgt.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Knetter (30) als ein sich mindestens teilweise selbst reinigender, kontinuierlich arbeitender Extruder mit Vakuumentgasung ausgebildet ist.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Knetter (30) ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszonen verwendet wird.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass im kontinuierlichen Knetter (30) zusätzlich bis zu 75 Massen-% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethy-

len-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Massen-%, jeweils bezogen auf die veretherten Melaminharzkondensate, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet werden.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminharzkondensat nach einer dritten Reaktionsstufe (300) ausgetragen und granuliert wird.

24. Verwendung von veretherten Melaminharzkondensaten, hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, oder zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

25. Melaminharzerzeugnisse, hergestellt durch ein mit einem Direktsyntheseverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23 veretherten Melaminharzkondensat.

## Zusammenfassung

## 5 Verfahren zur kontinuierlichen Synthese eines Melaminflüssigharzes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese eines Melaminflüssigharzes, dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 a) mindestens einem kontinuierlichen ersten Reaktor (10), insbesondere mindestens einem kontinuierlichen Rührkessel, Melamin, mindestens ein Aldehyd und mindestens ein Alkohol zugeführt und zur Reaktion gebracht werden,
- b) das entstehende Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-  
15 Phasentrennvorrichtung (11) zugeführt wird,
- c) eine nach der Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11) vorliegende feststoffreiche Phase (A) wieder mindestens einem ersten Reaktor (10) zugeführt wird und
- d) eine nach der Fest-Flüssig-Phasentrennvorrichtung (11)  
20 vorliegende feststoffarme Phase (B) weiteren Verarbeitungsschritten unterzogen wird.

Damit wird ein effizientes kontinuierliches Direktsyntheseverfahren geschaffen.

Fig. 1

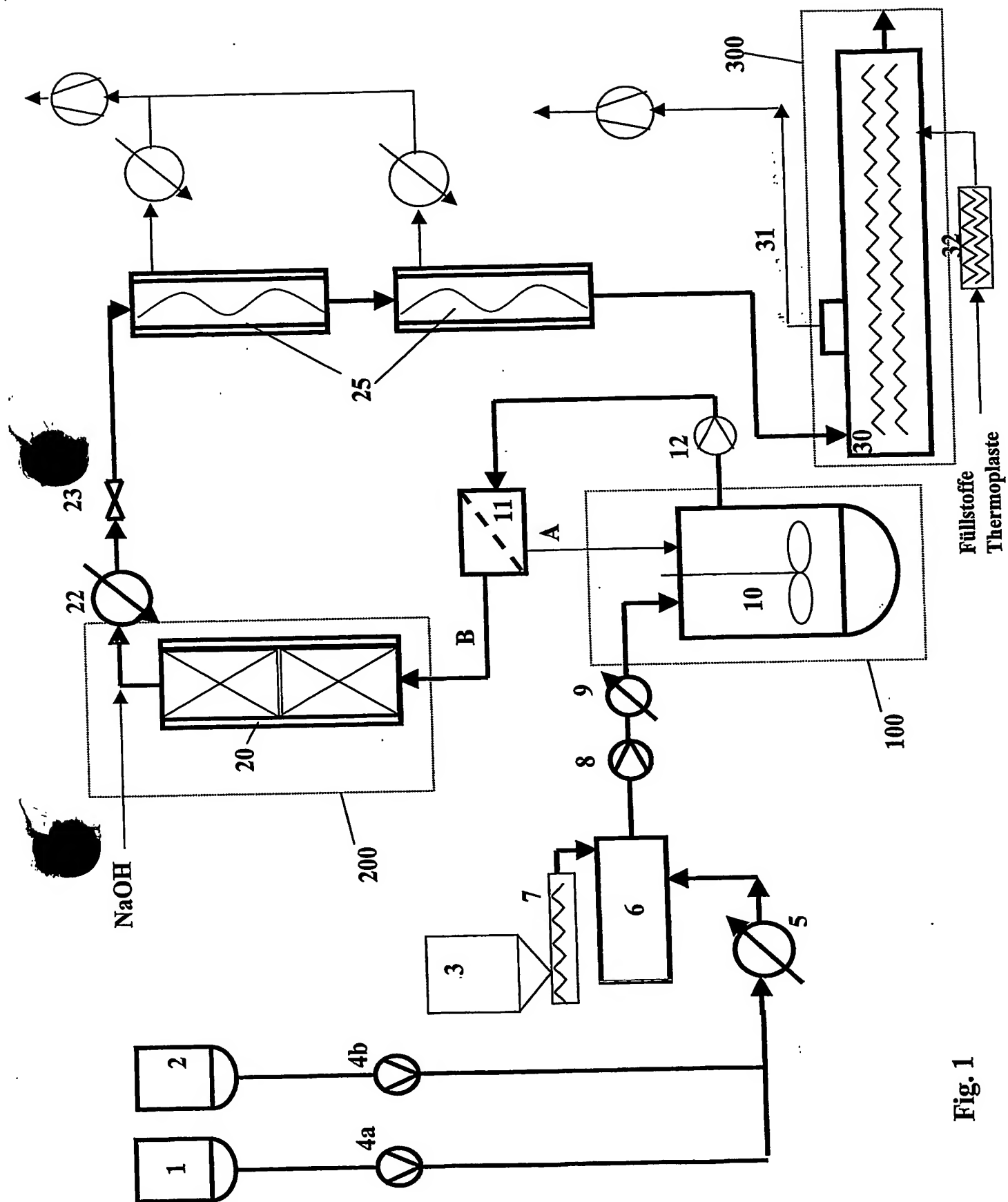


Fig. 1

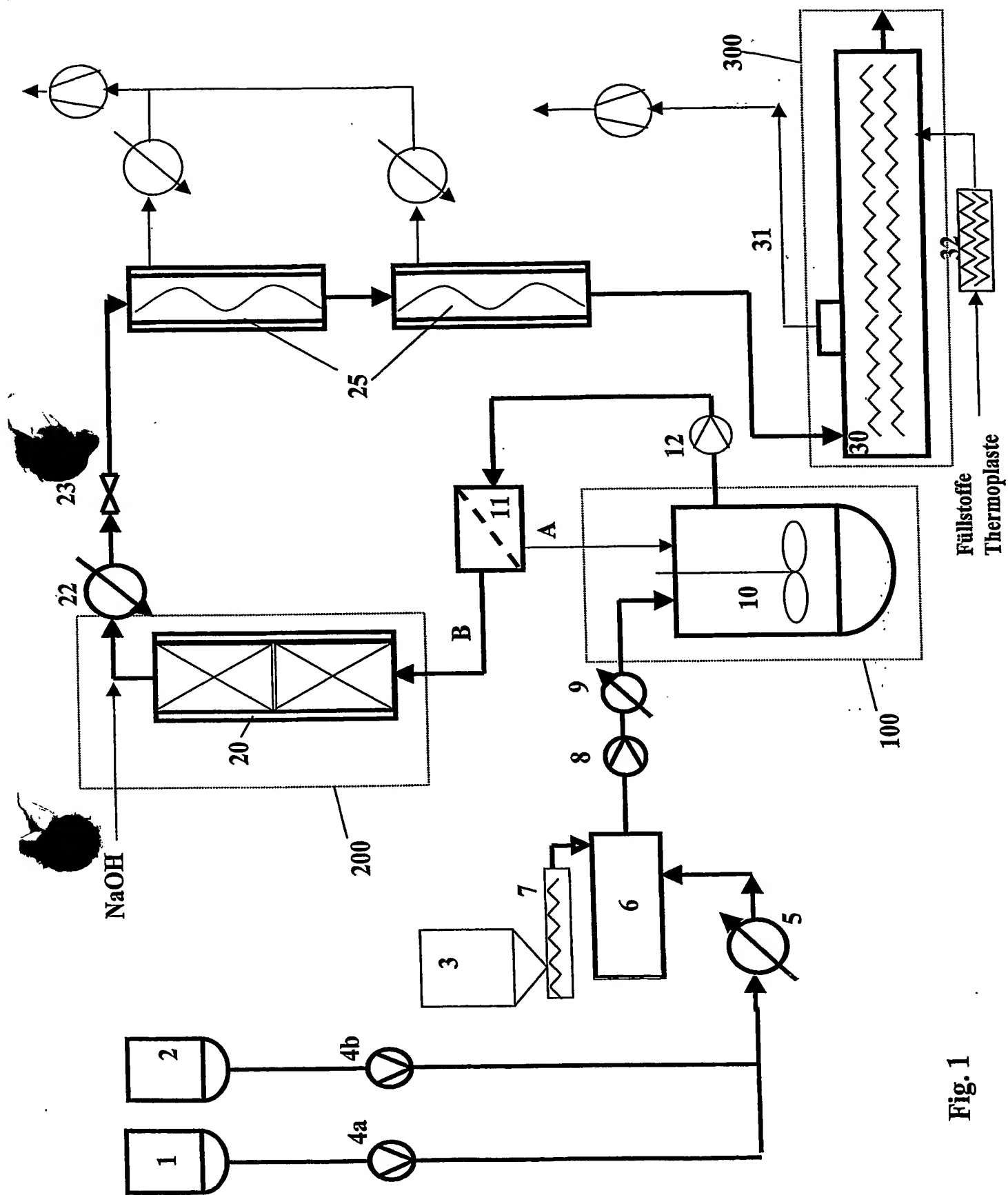


Fig. 1

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**